

## АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВА ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЬ В ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

© 2011 В. Н. Целуйкин

Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета,  
пл. Свободы 17, 413100 Саратовская обл., г. Энгельс, Россия

Поступила в редакцию: 03.10.2010 г.

**Аннотация.** Методом хронопотенциометрии изучено анодное растворение электролитического сплава железо-никель в кислом хлоридном растворе. Показано, что в начальный период сплав растворяется селективно с преимущественной ионизацией железа.

**Ключевые слова:** сплав железо-никель, анодное растворение, хронопотенциометрия, коэффициенты диффузии.

### ВВЕДЕНИЕ

Электролитические сплавы железо-никель представляют существенный практический интерес. Их используют в качестве защитно-декоративных и износостойких покрытий [1]. Знание механизма и кинетики анодного растворения данных материалов позволяет прогнозировать их коррозионное поведение, поскольку анодные реакции на сплавах представляют собой один из парциальных процессов, определяющих характер их коррозионного поражения.

Анодное растворение бинарных А-В сплавов (где А — более электроотрицательный компонент) может протекать равномерно или селективно [2—4]. Для установления закономерностей электрохимических стадий растворения компонента А необходимо изучать кинетику процесса в начальный период времени. Решение этой задачи возможно при помощи нестационарных электрохимических методов [3, 5, 6].

Целью настоящей работы является изучение кинетических закономерностей анодного растворения электролитического сплава железо-никель в кислых растворах, содержащих хлорид-ионы, которые оказывают активирующее влияние на скорость коррозионного разрушения [7].

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

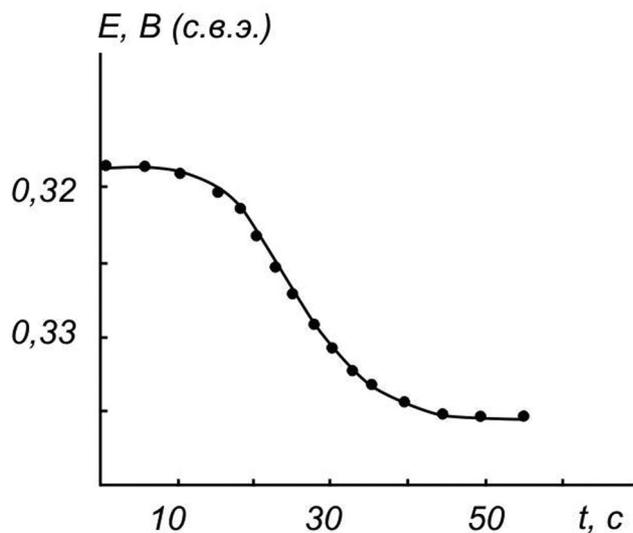
Покрытия сплавом железо-никель осаждали на стальную основу из электролита состава, моль/л:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  3.50;  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  1.20;  $\text{HCl}$  0.06 при температуре 50 °С и плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup>. Толщина покрытий составляла 50 мкм.

Состав сплавов определяли методом масс-спектрометрии вторичных ионов [8] с помощью магнитного масс-спектрометра МИ-1305, оснащенного универсальной приставкой для исследования твердых тел. Сплавы, полученные при указанных условиях, содержат 40 мас. % железа и 60 мас. % никеля.

Анодное растворение покрытий проводили в растворе указанного состава при комнатной температуре. Поляризацию осуществляли от потенциостата П-5848 с автоматическим потенциометром КСП-4. Потенциалы задавали относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения и затем пересчитывали по водородной шкале.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс анодного растворения сплава железо-никель протекает в несколько стадий: диффузия атомов Fe из объема сплава к поверхности раздела электрод/раствор; ионизация атомов Fe до ионов  $\text{Fe}^{2+}$  (электрохимическая реакция); отвод образовавшихся ионов вглубь раствора. С помощью методов хроновольтамперометрии и хроноамперометрии было установлено [9], что при растворении электролитического сплава железо-никель в кислом хлоридном растворе скорость процесса определяется нестационарной твердофазной диффузией электроотрицательного компонента (железа). Однако представляет интерес получить сведения о кинетике электрохимической реакции анодного растворения железа из сплава, не искаженной диффузионными ограничениями в твердой фазе. Для решения данной задачи воспользовались



**Рис. 1.** Хронопотенциограмма анодного растворения сплава железо-никель в растворе, моль/л:  $\text{NiCl}_2$  3.50 +  $\text{FeCl}_2$  1.20 +  $\text{HCl}$  0.06 при  $i, \text{A}/\text{см}^2 = 40 \cdot 10^{-3}$

методом хронопотенциометрии, позволяющим получить не только качественную, но и количественную информацию о процессе анодного растворения [10].

Как известно [11], форма  $E, t$ -кривой ( $E$  — потенциал,  $t$  — время) зависит от скорости электрохимической реакции. На  $E, t$ -кривых анодного растворения сплава железо-никель (рис. 1) имеется ярко выраженная задержка потенциала, вызванная растворением железа, причем по мере перехода Fe в раствор потенциал постепенно смещается в положительную область, а при  $t$ , соответствующему переходному времени  $\tau$ , происходит сдвиг  $E$  до значения, отвечающего растворению никеля. Величину  $\tau$  определяли по методу, использованному в работе [10].

При оценке переходного времени для сплавов с высоким содержанием электроотрицательного компонента необходимо учитывать не только смещение межфазной границы, но принимать во внимание также то обстоятельство, что концентрация A на поверхности сплава может не понизиться до нуля. Величина  $\tau$  в данном случае определяется выражением [3]:

$$\tau^{1/2} = \frac{z_A F \pi^{1/2} D_A^{1/2} C_A^0}{2i(1 - V_m C_A^0)},$$

где  $z_A$  — коэффициент селективности компонента A;  $F$  — число Фарадея;  $D_A$  — эффективный коэффициент диффузии компонента A,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $C_A^0$  — исходная концентрация компонента A в сплаве;  $i$  — плотность тока,  $\text{A}/\text{см}^2$ ;  $V_m$  — мольный объем сплава.

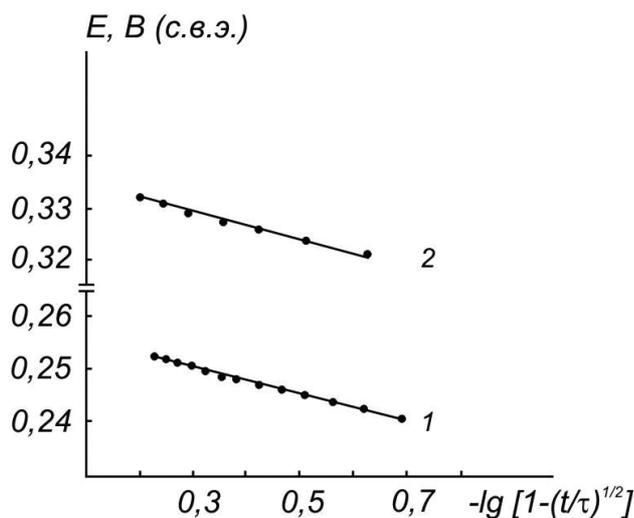
Коэффициенты диффузии железа в сплаве, рассчитанные по данному уравнению, (табл. 1) удовлетворительно совпадают с результатами определения  $D$  методом хроноамперометрии ( $8,5 \cdot 10^{-14} \div 2,1 \cdot 10^{-13}$ ) [9]. В случае селективного растворения значения коэффициентов диффузии должны достигать величин  $10^{-15} \div 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$  [3], что существенно превышает  $D$  в объеме чистых металлов (для Fe и Ni величина  $D$  составляет  $10^{-36} \div 10^{-50} \text{ см}^2/\text{с}$  [12]). Высокие значения коэффициентов диффузии железа в сплаве железо-никель обусловлены, по видимому, его неравновесным состоянием. Причиной этому является избыточная концентрация структурных дефектов, генерируемых в поверхностном слое растворяющегося сплава. Сплавы железо-никель образуют твердые растворы внедрения [1]. Основными дефектами в твердых растворах являются вакансии и, прежде всего, бивакансии [2, 4]. Однако в железоникелевых покрытиях образуются также дефекты упаковки деформационного типа и двойники роста [1, 13]. Поэтому очевидно, что перенос железа при анодном растворении сплава будет идти не только по вакансиям, но и по границам зерен и дислокаций. Энергия активации диффузии по межзеренным границам значительно меньше, чем по вакансиям, и сопоставима с энергией активации бивакансионного переноса [14].

Проанализируем анодное поведение изучаемого сплава. Представив хронопотенциограммы в координатах  $E - \lg [1 - (t/\tau)^{1/2}]$  (рис. 2), получаем прямые линии с наклоном  $\sim 26$  мВ. Вероятно, это может указывать на квазиобратимость стадии растворения железа из сплава железо-никель.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод, что электролитический

**Таблица 1.** Эффективные коэффициенты диффузии железа  $D_{\text{Fe}}, \text{см}^2/\text{с}$  в сплавах железо-никель, рассчитанные по результатам гальваностатических измерений

$i \cdot 10^3, \text{A}/\text{см}^2$	10	20	30	40
$D_{\text{Fe}}, \text{см}^2/\text{с}$	$1,8 \cdot 10^{-15}$	$6,4 \cdot 10^{-15}$	$1,2 \cdot 10^{-14}$	$2,2 \cdot 10^{-14}$



**Рис. 2.** Зависимость  $E - \lg [1 - (t/\tau)^{1/2}]$  для сплава железо-никель в растворе, моль/л:  $\text{NiCl}_2$  3.50 +  $\text{FeCl}_2$  1.20 +  $\text{HCl}$  0.06 при  $i, \text{A}/\text{cm}^2$ :  $20 \cdot 10^{-3}$  (1);  $40 \cdot 10^{-3}$  (2)

сплав железо-никель в кислом хлоридном растворе в начальный период растворяется селективно с преимущественной ионизацией железа.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковенский И. М., Поветкин В. В. *Металловедение покрытий*. М.: Интермет инжиниринг, 1999. 296 с.

2. Лосев В. В., Пчельников А. П. // *Итоги науки и техники. Электрохимия*. М.: ВИНТИ, 1979. Т. 15. С. 62.

3. Маршаков И. К., Введенский А. В., Кондрашин В. Ю. и др. *Анодное растворение и селективная коррозия сплавов*. Воронеж: ВГУ, 1988. 208 с.

4. Маршаков И. К. // *Защита металлов*. 2002. Т. 38. № 2. С. 139.

5. Лосев В. В., Пчельников А. П., Маршаков А. И. // *Итоги науки и техники. Электрохимия*. М.: ВИНТИ, 1984. Т. 21. С. 77.

6. Пчельников А. П. // *Защита металлов*. 1991. Т. 27. № 4. С. 592.

7. Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А. *Теоретическая электрохимия*. Л.: Химия, 1981. 384 с.

8. Черепин В. Т. *Ионный микронзондовый анализ*. Киев: Наукова думка, 1992. 342 с.

9. Соловьева Н. Д., Целуйкин В. Н. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2002. Т. 4. № 2. С. 154.

10. Маршаков А. И., Пчельников А. П., Лосев В. В. // *Электрохимия*. 1982. Т. 18. № 4. С. 537.

11. Захаров М. С., Баканов В. И., Пнев В. В. *Хронопотенциометрия*. М.: Химия, 1978. 200 с.

12. Алексеев Ю. В., Попов Ю. А. // *Электрохимия*. 1990. Т. 26. № 4. С. 395.

13. Поветкин В. В., Захаров М. С. // *Электрохимия*. 1978. Т. 14. № 4. С. 599.

14. Введенский А. В., Маршаков И. К., Стольников О. Ф. и др. // *Защита металлов*. 1991. Т. 27. № 3. С. 388.

Целуйкин Виталий Николаевич — д.т.н., профессор кафедры физической и органической химии, Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета; e-mail: tseluikin@mail.ru

Tseluikin Vitaly N. — grand PhD (technical sciences), professor of chair of physical and organic chemistry, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University; e-mail: tseluikin@mail.ru